



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off n l gungsschrift
⑩ DE 41 27 603 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 27 603.5
㉑ Anmeldetag: 21. 8. 91
㉒ Offenlegungstag: 25. 2. 93

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 L 77/10
C 08 J 5/18
G 11 B 5/704
H 01 B 3/30
H 05 K 1/03
// B 01 D 71/56, B 41 M
5/36, C 09 J 7/00

DE 41 27 603 A 1

㉔ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:
Bennett, Cynthia, Dr., 6200 Wiesbaden, DE; Roth,
Werner, Dr., 6239 Eppstein, DE

㉖ Verfahren zur Herstellung von hochfesten Folien aus aromatischen Copolyamiden und deren Verwendung

㉗ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochfester Folien aus aromatischen Copolyamiden, wobei man a) zunächst eine Lösung eines aromatischen Copolyamids herstellt, diese Lösung b) auf einen festen Träger gießt, die gegossene Folie c) zwecks Entfernung eines Teils des Lösemittels vortrocknet, d) eine Koagulierung in einem Fällmittel durchführt und e) die Folie abschließend, zwecks Entfernung des Koagulierungsmittels und des restlichen Amidlösemittels trocknet, wobei das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß der Dimensionskonstanzfaktor D über die Verfahrensschritte c), d) und e) in Längs- und/oder Querrichtung $\geq 0,9$ ist.

DE 41 27 603 A 1

PTO 2003-1988
S.T.I.C. Translations Branch

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochfester Folien aus aromatischen Copolyamiden sowie deren Verwendung, insbesondere als Träger für Magnetspeichermidien, als Elektroisolierstoff und als Träger für flexible gedruckte Schaltungen.

Aromatische Polyamide sind als wärmebeständige, unschmelzbare Werkstoffe für Folien und Fasern bekannt. Solche, bei denen die Amidbindungen an den aromatischen Ringen coaxial oder nahezu parallel zueinander orientiert sind, weisen starre, stäbchenförmige Moleküle auf, die zu hohen intrinsischen Festigkeiten und E-Modul-Werten führen.

Para-verknüpfte Homopolyamide wie Poly-p-phenylterephthalamid (PPTA) sind in organischen Lösemitteln nicht ausreichend löslich und müssen über Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure zu Folie verarbeitet werden (z. B. JP/A 02/1 33 434), was besondere Probleme bei der Handhabung (Arbeitssicherheit, Korrosion) und Abfallbeseitigung verursacht.

Man versuchte deshalb, diese Schwierigkeiten dadurch zu umgehen, daß man Polyamide mit guter Löslichkeit in Amid-Lösemitteln entwickelte. So sind beispielsweise Folien aus aromatischen Copolyamiden beschrieben, die mit beträchtlichen Anteilen an Diaminen wie 3,4'-Diaminodiphenylether und 2-Chlorphenyldiamin hergestellt wurden (EP-A-00 45 934, EP-A-00 90 499). Solche Copolyamide weisen eine ausreichende Löslichkeit in Amidlösemitteln auf, haben aber den Nachteil, daß die Monomere relativ teuer sind. Der unsymmetrische 3,4'-Diaminodiphenylether ist nur über relativ umständliche Verfahren zugänglich und das 2-Chlorphenyldiamin nur über das Sulfat, dessen Abtrennung wiederum zu größeren Abfallproblemen führt.

Vorteilhafter sind daher aromatische Copolyamide aus den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln

- A $-\text{OC}-\text{Ar}-\text{CO}-$
 B $-\text{OC}-\text{Ar}^1-\text{CO}-$
 C $-\text{HN}-\text{Ar}^2-\text{NH}-$
 D $-\text{HN}-\text{Ar}^3-\text{NH}-$
 E $-\text{HN}-\text{Ar}^4-\text{Z}-\text{Ar}^5-\text{HN}-$

wobei die Summen der Molanteile der Struktureinheiten A + B und die Molanteile der Struktureinheiten C + D + E im wesentlichen gleich groß sind,

der Molanteil der Struktureinheit B 0 bis 5% der Summe der Molanteile der Struktureinheiten A + B beträgt,

die Anzahl der Diaminkomponenten C + D + E pro Molekül ≥ 2 ist,

die Anzahl der Diaminkomponenten D + E $\neq 0$ ist, und wobei

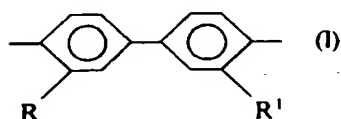
$-\text{Ar}-$ und Ar^2- zweiwertige aromatische Reste (Arylenreste) bedeuten, deren Valenzbindungen in para- oder

im Falle linear annellierter Benzolringe — in vergleichbarer coaxialer oder paralleler Stellung stehen und wobei diese Arylenreste gegebenenfalls durch einen oder zwei inerte Reste wie Niederalkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sind,

$-\text{Ar}^1-$ ein zweiwertiger, aromatischer Rest (Arylenreste) bedeutet, dessen Valenzbindungen in meta- oder — im Falle linear annellierter Benzolringe — in vergleichbarer gewinkelter Stellung stehen und gegebenenfalls

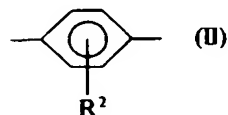
durch einen oder zwei inerte Reste wie Niederalkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert ist,

$-\text{Ar}^3-$ eine Biphenylenstruktur der Formel I



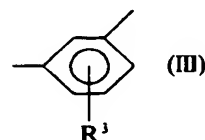
besitzt oder die Bedeutung von $-\text{Ar}^1-$ hat,

$-\text{Ar}^4-$ eine para-Phenylene-Struktur der Formel II



besitzt,

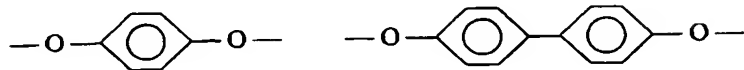
$-\text{Ar}^5-$ eine para-Phenylene-Struktur der Formel II oder eine meta-Phenylene-Struktur der Formel III



besitzt,

—Z— eine zweiwertige Verknüpfung, ausgewählt aus

—O—, —S—, —CH₂—,

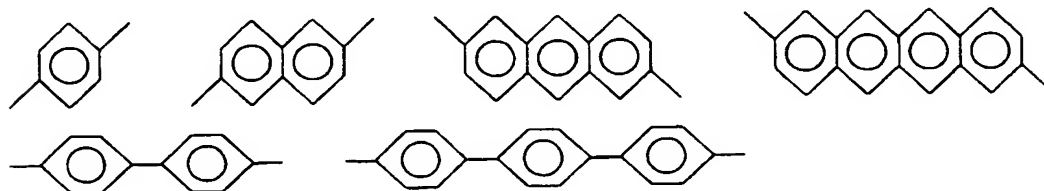


—C(CH₃)₂— und —CO—NH—

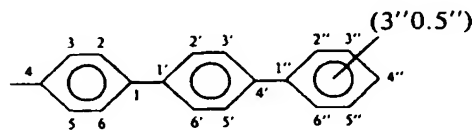
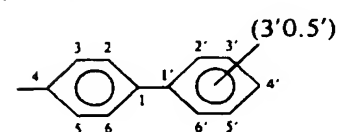
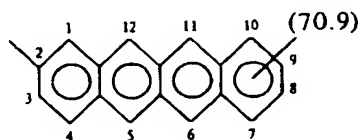
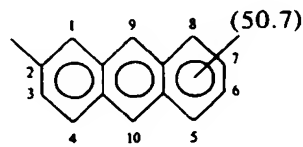
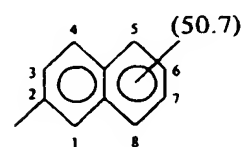
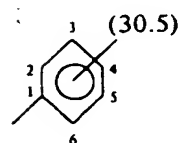
bedeutet und

R—, R¹—, R²— und R³— gleich oder verschieden sind und H—, niedrig Alkyl, niedrig Alkoxy oder Halogen bedeuten.

Bevorzugte Arylenreste für Ar und Ar² sind die folgenden, formelmäßig dargestellten zweiwertigen Verbindungen:



Bevorzugte Arylenreste für Ar¹ sind die folgenden, formelmäßig dargestellten zweiwertigen Verbindungen:



Diese aromatischen Copolyamide lassen sich, in Amidlösemitteln, zu Folien, Fasern, Faserpulp, Filmen und Membranen verarbeiten (DE-A-35 10 655, EP-A01 99 090, EP-A-03 22 837, EP-A-03 64 891, EP-A-03 64 892, EP-A-03 64 893).

Unter Amidlösemitteln werden alle solchen Lösemittel verstanden, die in der Lage sind, aromatische, polymere Amide zu lösen. Als geeignet haben sich hochsiedende, insbesondere N-substituierte Amide erwiesen. Beispielsweise seien hier genannt: N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-N'-Dimethylimidazolidin-2-on oder N-Methylcaprolactam.

Die genannten niedrigen Alkyl- bzw. Alkoxyreste sind bevorzugt C₁ – C₆-, besonders bevorzugt C₁ – C₄-, ganz besonders bevorzugt C₁- oder C₂-Alkyl- bzw. Alkoxyreste.

B i den genannten Halogenresten handelt es sich bevorzugt um Fluor- Chlor-, Brom- oder Jodreste, insbesondere um Chlorreste.

Die zweiwertigen aromatischen Arylreste -Ar- und Ar² weisen Valenzbindungen in para-Stellung auf. Handelt es sich bei diesen Arylenen um kondensierte, sogenannte annellierte Ringsysteme, so sitzen die beiden Valenzbindungen in koaxialer, d. h. möglichst paralleler Stellung am ersten und am letzten zum System gehörigen aromatischen Ring. Als Beispiele seien 2,6-Naphthylen, 2,6-Anthrylen oder 2,8-Naphthacylen oder 4,4'-Biphenylen oder 4,4''-Terphenylen genannt.

Bei den gewinkelten Arylenresten Ar¹ handelt es sich um Benzolringe mit Valenzbindungen in meta-Position. Im Falle der annelierten Systeme befinden sich die beiden Bindungen am ersten und am letzten Ring des aromatischen Systems in gewinkelter, nicht-koaxialer Stellung. Beispiele hierfür sind 1,3-Phenylen, 2,5-, 2,7- oder 2,8-Naphthylen, 2,5-, 2,7- oder 2,8-Anthrylen oder 4,3'-Biphenylen oder 4,2''-Terphenylen.

Folien aus den obengenannten Copolyamiden (vgl. EP-A-03 03 949) sind hoch wärmebeständig, dimensionsstabil, elektrisch gut isolierend und weisen bereits ohne besondere Verfahrensschritte gute Festigkeiten und E-Modul-Werte (230 MPa bzw. 5,0 GPa) auf, die vergleichbar mit z. B. hochfesten gereckten Polyethylenterephthalat-Folien sind. Solche PET-Folien sind jedoch weitaus weniger wärmostabil.

Üblicherweise werden Folien aus aromatischen Copolyamiden folgendermaßen hergestellt:

- a) Herstellen einer Lösung des aromatischen Copolyamids in einem geeigneten Amid-Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon oder Dimethylacetamid gegebenenfalls bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Lösehilfsmittels wie einem Halogenid der ersten oder zweiten Gruppe des periodischen Systems, oder durch direkte Synthese aus den Monomeren in einem geeigneten Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon oder Dimethylacetamid bei gegebenenfalls gleichzeitiger Anwesenheit eines reaktionsfähigen Lösehilfsmittels wie CaO (wird umgesetzt zu CaCl₂),
- b) Gießen der Lösung des aromatischen Copolyamids auf einen festen Träger,
- c) Vortrocknung zur Entfernung eines Teils des Lösemittels und Verfestigung der Schicht,
- c) Koagulierung in einem Fällmittel für das Polymere, das das Amid-Lösemittel und das gegebenenfalls vorhandene Lösehilfsmittel herauszulösen vermag,
- e) Entfernung des Koagulierungsmediums und Restamidlösemittels durch einen Trocknungsschritt.

Dabei kann das Gießen (b) auf ein flaches Gebilde wie z. B. eine Metall-, Kunststoff- oder Glasplatte erfolgen. Für die kontinuierliche, industrielle Herstellung ist eine Walze oder ein bewegtes Band als fester Träger jedoch besser geeignet. Die Oberfläche des festen Trägers sollte gegen die Gießlösung resistent sein.

Die Vortrocknung (c) führt zu einer Verfestigung der gegossenen Polymerschicht, was die Handhabung bei der Koagulierung erleichtert und außerdem eine wirtschaftliche Wiedergewinnung des verwendeten Amidlösemittels, z. B. durch Kondensation, erlaubt. Diese Vortrocknung kann durch die Einwirkung von Wärme, gegebenenfalls bei Anlegen von Unterdruck erfolgen. Eine gut geeignete Methode für die kontinuierliche Herstellung ist das Überleiten eines beheizten Gasstroms, z. B. Stickstoff oder Luft. So kann, je nach verwendetem Lösemittel, Schichtdicke, Gasstrom und Temperatur, eine ausreichende Vortrocknung innerhalb von 2 bis 60 Minuten erreicht werden. Die Vortrocknung ist ausreichend, wenn ca. 50 bis 99% des Amidlösemittels entfernt worden sind und die Schicht keine Blasen enthält.

Die Koagulierung (d) erfolgt in einem flüssigen Medium, in dem das aromatische Copolyamid unlöslich ist, aber das Amidlösemittel und die gegebenenfalls vorhandenen Lösehilfsmittel löslich sind. Die Abtrennung vom Träger kann bereits vor der Koagulierung erfolgen, sofern die Schicht nach der Vortrocknung ausreichend fest ist, sie kann aber auch erst nach dem Eintauchen in das Koagulierungsbad erfolgen. Als wirtschaftliche Koagulierungsmedium können Wasser oder Wasser/Lösemittel-Gemische, gegebenenfalls mit geeigneten Zusätzen, z. B. Komplexiernmittel für die Lösehilfsmittel, angewendet werden. Als Lösemittel eignen sich alle solche, die sich mit dem Amidlösemittel mischen lassen, das gegebenenfalls vorhandene Lösehilfsmittel lösen und das Copolyamid nicht lösen. Beispielsweise eignen sich Wasser/Aceton-Gemische. Auch Gemische mit dem Amidlösemittel selbst können verwendet werden, wenn ausreichend Fällmittel im Gemisch vorhanden ist. In diesem Fall sollten mehrere Bäder mit einem Konzentrationsgefälle verwendet werden. Im Koagulierungsbad werden die Lösehilfsmittel und ein Großteil des noch vorhandenen Amidlösemittels entfernt.

Die Trocknung (e) dient der möglichst vollständigen Entfernung des Koagulierungsmediums und Amidlösemittels und erfolgt bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls auch unter Vakuum. Die notwendigen Bedingungen hängen von der Foliendicke und der Wahl des Amidlösemittels und Koagulierungsmediums ab. Wird die Dimensionsbeständigkeit der Folie bei hoher Temperatur gefordert, so sind hohe Trocknungstemperaturen, z. B. 200°C bis 400°C zu wählen, da dies die Einsatztemperatur des thermischen Schrumpfes heraufsetzt.

Wie bereits in der EP-A-03 03 949 beschrieben, erreicht man durch eine nach dem abschließenden Trocknen (e) durchgeführte Reckung solcher Copolyamid-Folien bei Temperaturen $\geq 280^\circ\text{C}$ außerordentlich hohe Festigkeiten und E-Modul-Werte (z. B. 800 MPa bzw. 19 GPa bei 1,5facher Reckung).

Folienmaterialien mit hohen Festigkeiten sind technisch unter anderem deshalb interessant, weil sie geringere Foliendicken bei gleicher Maschinengängigkeit, d. h. Laufsicherheit bei der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung, z. B. beim Spulen und Wickeln, erlauben.

Ein kontinuierlicher Reckprozeß bei Temperaturen $\geq 280^\circ\text{C}$ ist allerdings apparativ ziemlich aufwendig. Neben beispielsweise Schmierproblemen im kontinuierlich arbeitenden Streckrahmen ist die für eine erfolgreiche Reckung notwendige Temperaturgleichmäßigkeit über die gesamte Folienbreite aufgrund von Konvektion in einem nach beiden Enden offenen Breitreckrahmen nur sehr schwer möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein technisch weniger aufwendiges Verfahren zur Herstellung von Folien aus aromatischen Copolyamiden mit erhöhter Festigkeit zu finden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die Gewährleistung der Dimensionskonstanz, d. h. eine Verhinderung des Schrumpfens, während des abschließenden Trockenvorgangs (e) bereits eine Erhöhung der Festigkeit und des E-Moduls von über 30% beziehungsweise 50% bewirkt. Schon Maßnahmen, die das Schrumpfen begrenzen, aber nicht völlig verhindern, zeigen hier Wirkung.

Darüber hinaus wurde festgestellt, daß sich Festigkeit und E-Modul noch weiter erhöhen lassen, wenn die Folie im feuchten Zustand gereckt wird. Diese Reckung kann vor und/oder in dem Koagulationsbad erfolgen.

Beide Maßnahmen sind ohne großen technischen Aufwand, insbesondere ohne die bisher üblichen hohen

Recktemperaturen realisierbar.

Zum besseren Verständnis der erfindungsgemäßen Maßnahmen ist die Definition eines Dimensionskonstanzfaktor D zweckmäßig:

$$D = \frac{\text{Enddimension nach der Trocknung}}{\text{Ausgangsdimension (beim Gießen)}}$$

5

D kann je nach Ausführung in Längs- und Querrichtung der Folie gleich oder verschieden sein.

Nach dem Verarbeitungsverfahren gemäß Stand der Technik (EP-A-03 03 949 ohne Reckung) beträgt D ca. 0,7 bis 0,8. Werden die Dimensionen gemäß der Erfindung konstant gehalten, beträgt D 1,0. Wenn eine erfindungsgemäße feuchte Reckung durchgeführt wird, ist $D > 1,0$.

10

Wird ein lediglich in Laufrichtung (Produktionsrichtung) festeres Material benötigt, dann genügt es, wenn D in Längsrichtung $\geq 0,9$ ist. In einem kontinuierlichen Verfahren kann dies über eine Voreilung von Führungswalzen vor oder im Koagulationsbad gegenüber dem festen Gießträger (meistens eine Walze oder Band) erreicht werden. Bei dieser Verfahrensmaßnahme erzielt man meist gleichzeitig einen Querschrumpf der Folie, was eine Verkleinerung der D-Werte in Querrichtung bedeutet. Solche Folien sind in Längsrichtung besonders fest und in Querrichtung besonders spleißstabil.

15

Letzteres ist sehr überraschend, da üblicherweise Folien mit hoher Längsorientierung sehr leicht spleißen, d. h. geringe Zähigkeit in Querrichtung aufweisen.

Werden isotrope, aber erhöhte Festigkeitseigenschaften in beiden Richtungen verlangt, so sollte D in Längs- und Querrichtung gleich und $\geq 0,9$ sein. Für $D = 1,0$ sollte die Folienbahn ohne große Spannung bis zum Trockner geführt werden. Um ein Längsschrumpfen zu verhindern, sollte die Ein- und Ausgangsbahngeschwindigkeit gleich sein. Ein Querschrumpf kann z. B. durch eine seitliche Führung der Folienbahn verhindert werden.

20

In beiden Richtungen noch festere Folien können durch eine Kombination von Längs- und Querreckung vor und/oder im Koagulationsbad mit der oben beschriebenen Dimensionskonstanz im Trockner erhalten werden. Die Längsreckung erfolgt zweckmäßig wie bereits beschrieben (beispielsweise durch unterschiedliche Walzengeschwindigkeiten) und die Querreckung nach der üblichen Tentertechnik, wobei bei der feuchten Folienbahn keine erhöhten Temperaturen im Tenter benötigt werden. Während der Trocknung sollten dann die nach der Reckung erreichten Dimensionen beibehalten werden.

25

Die Folien, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, finden Verwendung in Bereichen, wo Festigkeit und/oder thermische Stabilität verlangt werden. Vor allem als Bandmaterial, z. B. als Träger für Magnetbänder oder Wickelisolierung für Kabel erlaubt die sehr hohe Festigkeit eine weitere Verringerung der Foliendicke und eine entsprechende Platzersparnis. Die hohe Wärmebeständigkeit ist für verschiedene Beschichtungstechniken z. B. Sputtern, Metallbedampfung und auch für die Elektroisolierung von Bedeutung. Andere Anwendungsgebiete sind akustische Membranen, feste und hitzebeständige Klebebänder, Abdeckungsmaterialien, Trägerbänder für thermische Druckverfahren, Förderbänder usw.

30

35

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Dabei bedeuten die folgenden Abkürzungen:

TPC — Terephthalolylchlorid
PPD — para-Phenylendiamin
DMB — 3,3'-Dimethylbenzidin
BAPOB 1,4-Bis-((4-aminophenoxy)-benzol))
DADPM 4,4'-Diaminodiphenylmethan
NMP — N-Methylpyrrolidon.

40

An den hergestellten Folien (erfindungsgemäße und Vergleichsbeispiele) wurden die mechanischen Eigenschaften E-Modul, Reißfestigkeit und Reißdehnung an Streifenproben in einer Zugprüfmaschine nach DIN 53 455 bestimmt. Die Probenbreite betrug 15 mm und die Einspannlänge 100 mm. Das E-Modul wurde als Sekantenmodul zwischen 0,4 und 0,6% Dehnung bei einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min, die Reißfestigkeit und -dehnung bei 100 mm/min bestimmt.

45

Die inhärente Viskosität

50

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{C} \left[\frac{dl}{g} \right]$$

wurde bei einer Konzentration von 0,5% in NMP bei 25°C bestimmt. (η_{re} bedeutet die relative Viskosität, C die Konzentration in g/dl).

55

Beispiel 1

Eine Lösung von 5,0 Gew.-% eines aromatischen Copolyamids, das aus TPC, PPD, DMB und BAPOB im Molverhältnis 1:0,25:0,5:0,25 hergestellt wurde und eine η_{inh} von 5,9 dl/g besaß und 1,7 Gew.-% CaCl_2 in NMP, wurde auf 90°C erwärmt und mit einem Rakel auf eine Glasplatte aufgestrichen. Die Glasplatte wurde 20 Minuten in einen Umlufttrockenschrank (130°C) gelegt, um einen Teil des Lösemittels zu entfernen. Danach betrug die Polymerkonzentration ca. 35 Gew.-%. Die Glasplatte wurde in ein Wasserbad gelegt und die Polymerschicht als Folie abgelöst. Nach insgesamt 10 Minuten im Wasserbad wurde die Folie entnommen, in einen Spannrahmen eingespannt und 10 Minuten bei 250°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Die erhaltene Folie hatte eine Dicke von 20 µm und einen Rest NMP-Gehalt $\leq 0,02\%$.

60

65

Die mechanischen Eigenschaften der hochfesten Folie wurden gemessen (vgl. Tabelle 1).

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Die Lösung aus Beispiel 1 wurde wie in Beispiel 1 beschrieben zur Folie verarbeitet, jedoch mit dem Unterschied, daß die Trocknung freihängend ohne Spannrahmen erfolgte. Während dieser Trocknung schrumpfte die Folie gleichmäßig in Längs- und Querrichtung. Sie besaß nur noch 76% ihrer Ausgangsmaße. Das E-Modul und die Festigkeit der Folie waren geringer als bei der Folie gemäß Beispiel 1 (vgl. Tabelle 1).

Beispiel 3

Eine Lösung von 5,5 Gew.-% eines aromatischen Copolyamids, das aus TPC, PPD, DMB und BAPOB im Molverhältnis 1,0:0,25:0,375:0,375 hergestellt wurde, und 1,9% CaCl_2 in NMP wurde wie in Beispiel 1 zu einer Folie verarbeitet. Nach der ersten Behandlung im Umlufttrockenschrank ("Vortrocknung" 130°C) betrug die Polymerkonzentration ca. 85%.

Die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen 26 µm dicken Folie sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Die Lösung aus Beispiel 3 wurde wie in Beispiel 2 verarbeitet. Nach der Trocknung hatte die Folie 73% ihrer Ausgangsgröße. Mechanische Eigenschaften s. Tabelle 1.

Beispiel 5

Eine Lösung von 3,0 Gew.-% eines aromatischen Copolyamids, das aus TPC, PPD, DMB und BAPOB im Molverhältnis 1,0:0,375:0,5:0,125 hergestellt wurde und 1,2 Gew.-% CaCl_2 in NMP enthielt, wurde ähnlich wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die Vortrocknungszeit im Umlufttrockenschrank betrug jedoch 15 Minuten anstelle von 20 Minuten. Nach dieser Vorbehandlung betrug die Polymerkonzentration ca. 50%. Die restliche Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1. Man erhielt eine hochfeste Folie in einer Dicke von 21 µm. Die mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Die Lösung aus Beispiel 5 wurde wie in Beispiel 5 verarbeitet, jedoch ohne Verwendung eines Spannrahmens während der Trocknung. Deshalb war die Dimensionskonstanz während der Trocknung nicht gewährleistet, so daß die Folie nachher nur noch 70% ihrer Ausgangsdimensionen aufwies. Die mechanische Festigkeit der Folie war geringer als die der Folie gemäß Beispiel 5.

Beispiel 7

Eine Lösung von 10 Gew.-% eines aromatischen Copolyamids, das aus TPC, PPD, DMB und DADPM im Molverhältnis 1,0:0,25:0,40:0,35 hergestellt wurde und eine η_{inh} von 3,9 dl/g besaß und 3,5% CaCl_2 in NMP, wurden auf 170°C erwärmt und mit einem Rakel auf eine Glasplatte ausgestrichen. Die Schicht wurde 20 Minuten bei 130°C in einem Umlufttrockenschrank vorgetrocknet. Die Glasplatte wurde mit der Schicht in Wasser gelegt, um die Schicht zu lösen. Nach insgesamt 10 Minuten im Wasserbad wurde die Folie entnommen, in einen Spannrahmen eingespannt und 10 Minuten bei 250°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Die mechanischen Eigenschaften der 30 µm dicken Folie wurden gemessen (vgl. Tabelle 1).

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Die Lösung aus Beispiel 7 wurde wie in Beispiel 7 verarbeitet, mit dem Unterschied, daß die Trocknung bei 250°C ohne Spannrahmen erfolgte, wobei die Folie schrumpfte. Nach der Trocknung war die Folie wellig und besaß nur noch 70% der ursprünglichen Größe. Die mechanischen Eigenschaften der Folie wurden gemessen (vgl. Tabelle 1).

Beispiel 9

Eine Lösung aus 6,0 Gew.-% eines aromatischen Copolyamids, das die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1 hatte und eine η_{inh} von 6,6 dl/g besaß und 1,8 % CaCl_2 in NMP, wurden mit einer Gießmaschine zu einer Folie verarbeitet. Dazu wurde die auf 90°C temperierte Lösung durch eine Breitschlitzdüse auf ein in einem Heißluftkanal umlaufendes Edelstahlband gegossen und bei 130°C vorgetrocknet. Die Verweilzeit im Heißluftkanal betrug ca. 20 Minuten. Dann wurde die Polymerschicht vom Band abgelöst, durch ein Wasserbad bei Raumtemperatur und anschließend einen Trockner bei 250°C geführt und aufgewickelt. Am Ausgang des Nachtrockners betrug die Bahngeschwindigkeit 91% der des Edelstahlbandes und die Bahnbreite der Folie 78% der Gießbreite.

Die mechanischen Eigenschaften der hochfesten Folie wurden gemessen (vgl. Tabelle 2).

Beispiel 10

Eine Lösung eines aromatischen Copolyamids, wie in Beispiel 9 beschrieben, jedoch mit einer η_{inh} von 6,9 dl/g,

wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 9 verarbeitet, jedoch mit anderem Bahngeschwindigkeitsverhältnis. Nach der Nachtrocknung betrug die Bahngeschwindigkeit 110% der des Edelstahlbandes und die Bahnbreite der Folie 61% der Gießbreite.

Die mechanischen Eigenschaften der hochfesten Folie wurden gemessen (vgl. Tabelle 2).

Beispiel 11

Eine Lösung eines Copolyamids wie in Beispiel 9, jedoch mit einer η_{inh} von 6,9 dl/g, wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 9 verarbeitet, jedoch mit anderem Bahngeschwindigkeitsverhältnis. Nach der Nachtrocknung betrug die Bahngeschwindigkeit 169% der des Edelstahlbandes und die Bahnbreite 57% der Ausgangsbreite.

Die mechanischen Eigenschaften der Folien gemäß den Beispielen 9, 10 und 11 sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiel 12

Eine Folie wurde wie in Beispiel 10 hergestellt, jedoch mit einem zusätzlichen Streckschritt in Querrichtung vor der Trocknung. Nach dem ersten Wasserbad wurde die Folie in einem Gemisch aus 70% NMP und 30% Wasser gequollen und dann um 150% ihrer Ausgangsbreite in Querrichtung gestreckt. Das NMP wurde dann in einem weiteren Wasserbad entfernt und die Folie getrocknet. Die letzten Schritte wurden unter Dimensionskonstanz durchgeführt.

Somit betrug D in Querrichtung jetzt $0,61 \cdot 1,5 = 0,91$. Das E-Modul in Querrichtung betrug 9,0 GPa (ohne Querstreckung: 3,5 GPa).

Tabelle 1

Beispiel	Zusammensetzung (Molverhältnis)					Trocknung Spannrahmen	D	Mechanische Eigenschaften		
	TPC	PPD	DBM	BAPOB	DADPM			E-Modul [GPa]	Reißfestigkeit [MPa]	Reißdehnung [%]
1	1,0	0,25	0,5	0,25	0	ja	1,0	8,3	280	40
2	1,0	0,25	0,5	0,25	0	nein	0,76	5,4	210	51
(Vergleich)										
3	1,0	0,25	0,375	0,375	0	ja	1,0	6,9	270	54
4	1,0	0,25	0,375	0,375	0	nein	0,73	3,9	140	31
(Vergleich)										
5	1,0	0,375	0,5	0,125	0	ja	1,0	10,0	360	51
6	1,0	0,375	0,5	0,125	0	nein	0,70	6,7	260	56
(Vergleich)										
7	1,0	0,25	0,4	0	0,35	ja	1,0	5,7	245	45
8	1,0	0,25	0,4	0	0,35	nein	0,70	1,2	180	78
(Vergleich)										

Tabelle 2

Beispiel	D		E-Modul [GPa]		Reißfestigkeit [MPa]		Reißdehnung [%]	
	längs	quer	längs	quer	längs	quer	längs	quer
9	0,91	0,78	7,9	4,5	437	225	59	77
10	1,10	0,61	13,2	3,5	461	222	24	147
11	1,69	0,57	20,0	3,2	627	154	8	200

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Folien aus hochfesten, in einem Amidlösemittel löslichen, aromatischen Copolyamiden aus den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln

A $-\text{OC}-\text{Ar}-\text{CO}-$

B $-\text{OC}-\text{Ar}^1-\text{CO}-$

C $-\text{HN}-\text{Ar}^2-\text{NH}-$

D $-\text{HN}-\text{Ar}^3-\text{NH}-$

E $-\text{HN}-\text{Ar}^4-\text{Z}-\text{Ar}^5-\text{HN}-$

wobei die Summen der Molanteile der Struktureinheiten A + B und die Molanteile der Struktureinheiten

C + D + E im wesentlichen gleich groß sind,
 der Molanteil der Struktureinheit B 0 bis 5% der Summe der Molanteile der Struktureinheiten A + B beträgt,

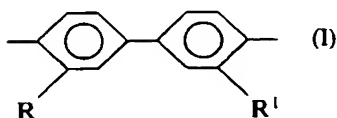
die Anzahl der Diaminkomponenten C + D + E pro Molekül ≥ 2 ist,

die Anzahl der Diaminkomponenten D + E $\neq 0$ ist, und wobei

—Ar— und Ar²— zweiwertige aromatische Reste (Arylenreste) bedeuten, deren Valenzbindungen in para- oder — im Falle linear annellierter Benzolringe — in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Stellung stehen und wobei diese Arylenreste gegebenenfalls durch einen oder zwei inerte Reste wie Niederalkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sind,

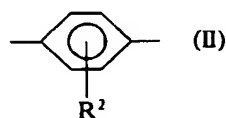
—Ar¹— ein zweiwertiger, aromatischer Rest (Arylenreste) bedeutet, dessen Valenzbindungen in meta- oder — im Falle linear annellierter Benzolringe — in vergleichbarer gewinkelter Stellung stehen und gegebenenfalls durch einen oder zwei inerte Reste wie Niederalkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert ist,

—Ar³— eine Biphenylenstruktur der Formel I



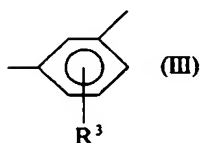
besitzt oder die Bedeutung von —Ar¹— hat,

—Ar⁴— eine para-Phenylene-Struktur der Formel II



besitzt,

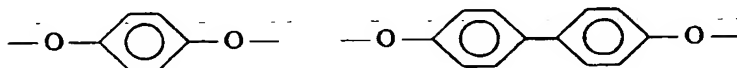
—Ar⁵— eine para-Phenylene-Struktur der Formel II oder eine meta-Phenylene-Struktur der Formel III



besitzt,

—Z— eine zweiwertige Verknüpfung, ausgewählt aus

—O—, —S—, —CH₂—,



—C(CH₃)₂— und —CO—NH—

bedeutet und

R—, R¹—, R²— und R³— gleich oder verschieden sind und H—, niedrig Alkyl, niedrig Alkoxy oder Halogen bedeuten,

wobei man a) zunächst eine Lösung eines aromatischen Copolyamids herstellt, diese Lösung b) auf einen festen Träger gießt, die gegossene Folie c) zwecks Entfernung eines Teils des Lösemittels vortrocknet, d) eine Koagulierung in einem Fällmittel durchführt und e) die Folie abschließend, zwecks Entfernung des Koagulierungsmittels und des restlichen Amidlösemittels trocknet, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Dimensionskonstanzfaktor D über die Verfahrensschritte c), d) und e) in Längs- und/oder Querrichtung $\geq 0,9$ ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß beim Vortrocknen 50 bis 99% des Amidlösemittels entfernt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Dimensionskonstanzfaktor D über die Verfahrensschritte c), d) und e) in Längs- und/oder Querrichtung im Bereich von 0,9 bis 2,0 liegt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die vortrocknete aber noch feuchte Folie im Anschluß an Verfahrensschritt c) gereckt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Folie nach Verfahrensschritt c) oder d) von dem festen Träger gelöst wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Folie in den

Verfahrensschritten b) bis d) ohne große Spannung geführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die spannungsfreie Führung durch Synchronisation der Ein- und Ausgangsbahngeschwindigkeit erreicht wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Amidlösemittel ausgewählt wird aus einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N,N-Dimethylimidazolidion und N-Methylcaprolactam.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Amidlösemittel ein Lösehilfsmittel enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösehilfsmittel ausgewählt wird aus einem oder mehreren Halogeniden der ersten oder zweiten Gruppe des periodischen Systems.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Koagulation (d) noch auf dem festen Träger beginnt.

12. Hochfeste Folie aus einem aromatischen Copolyamid, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verwendung der hochfesten Folie nach Anspruch 12 als hochfester wärmebeständiger Träger für Magnetspeicher.

14. Verwendung der hochfesten Folie nach Anspruch 12 als wärmebeständiger Elektroisolierstoff.

15. Verwendung der hochfesten Folie nach Anspruch 12 als Träger für flexible gedruckte Schaltungen.

- Leerseite -